

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-216281

(43)Date of publication of application : 27.08.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/113

(21)Application number : 04-018799

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD  
MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 04.02.1992

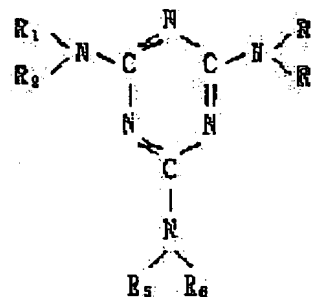
(72)Inventor : MACHIDA JUNJI  
TANIGAMI YUKIO  
KANO TAISAKU  
MIYAZAKI EIICHIRO

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an acrylic resin-coated carrier contributive to form a copying image having excellent picture quality and excellent in durability, heat resistance and environmental resistance.

**CONSTITUTION:** In the acrylic resin-coated carrier, the acrylic resin is cross-linked with a melamine-formaldehyde resin composition containing a melamine-formaldehyde compound expressed by the formula. In the formula, 1-4 groups of R1-R6 are hydrogen atom and the other groups are CH2OH or CH2OR' (R' is alkyl group) and the ratio of (number of CH2OR' group)/(number of CH2OH group+number of CH2OR') is 0.7-1.0.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3113367

[Date of registration] 22.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-216281

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/113

G 0 3 G 9/ 10

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-18799

(22)出願日 平成4年(1992)2月4日

(71)出願人 000006079

ミノルタカメラ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 町田 純二

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

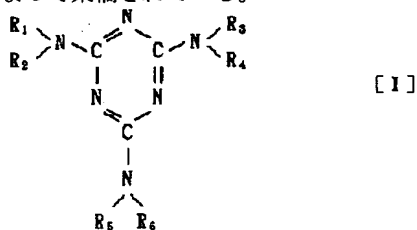
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用キャリア

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 優れた画質の複写像の形成に寄与し、耐久性、耐熱性および耐環境性に優れたアクリル系樹脂被覆キャリアを提供する。

【構成】 アクリル系樹脂被覆キャリアにおいて、アクリル系樹脂が一般式〔I〕で示されるメラミンホルムアルデヒド化合物を含むメラミンホルムアルデヒド樹脂組成物によって架橋されている。



〔式中、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>のうち、1～4つの基が水素原子であり、他の残りの基は、CH<sub>2</sub>OHまたはCH<sub>2</sub>OR' (R'はアルキル基を表わす)であり、かつ(CH<sub>2</sub>OR'基数)/(CH<sub>2</sub>OH基数+CH<sub>2</sub>OR'基数)の比が0.7～1.0である〕。

【請求項１】 キャリア粒子表面にメラミンホルムアルデヒド樹脂組成物によって架橋されたアクリル系樹脂で被覆した電子写真用キャリアにおいて、該メラミンホルムアルデヒド樹脂組成物が下記一般式〔Ⅰ〕で示されるメラミンホルムアルデヒド化合物を少なくとも５０モル％含有することを特徴とする電子写真用キャリア：

R1N(R2)C1=NC(=NR3)C(NR4)=CN(C1)R5

[式中、 $R_1 \sim R_6$ のうち、1～4つの基が水素原子であり、他の残りの基は、 $CH_2OH$ または $CH_2OR'$  ( $R'$ はアルキル基を表わす)であり、かつ $(CH_2OR'$ 基数) /  $(CH_2OH$ 基数 +  $CH_2OR'$ 基数)の比が0.7 20～1.0である]。

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トナーと組み合わせられ、現像剤として使用される樹脂被覆キャリアに関する。

【従来の技術】一般に、静電記録法、電子写真においては、2成分現像方法が知られている。この方法においては、光導電性を有する感光体に、コロナ放電などの手段により均一に静電荷を与え、これに原稿に応じた光像を露光させることにより、露光部分の静電荷を消滅させ、静電潜像を形成させる。一方で、絶縁性トナーとキャリア粒子とを混合することにより、トナーを摩擦帯電させるとともに、現像剤を搬送させ、感光体上の静電潜像と接触させ、該接触潜像を現像する。

【0003】このような二成分現像方式に使用される粒状キャリアは、現像器内攪拌によるキャリア表面の帯電極性の制御や電気抵抗の調節、環境安定性付与等の理由で適当な材料でコーティングされることが通常である（例えば特開昭47-13954号公報、特公昭58-9946号公報、特開昭60-57352号公報、特開昭62-262057号公報等）。

【 0004】特開昭47-13954号公報には、特定の組成比率、分子量およびガラス転移点を有する熱可塑性スチレン-アクリル系樹脂で被覆したキャリアが開示されている。特公昭58-9946号公報は、5重量%以上のメラミン樹脂を含む架橋樹脂で被覆したキャリアを開示する。特開昭60-57352号公報は、トリアジン環を含む誘導体によって架橋されたヒドロキシル基 50

を有するアクリル樹脂で被覆したキャリアを開示する。  
本願とは架橋剤のトリアジン環系の組成の点で異なる。  
特開昭62-262057号公報は、未反応のヒドロキ  
シル基を有する熱可塑性樹脂とアルコキシ化メラミン樹  
脂とを硬化させて被覆したキャリアを開示する。

【0005】しかし、従来の樹脂被覆キャリアは依然として耐久性、耐熱性および耐環境性について問題があり、それらの特性の改良が望まれている。

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、優れた画質の複写像を形成でき、耐久性、耐熱性および耐環境性に優れたキャリアを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明はキャリア粒子表面にメラミンホルムアルデヒド樹脂組成物によって架橋されたアクリル系樹脂で被覆した電子写真用キャリアにおいて、該メラミンホルムアルデヒド樹脂組成物が下記一般式〔I〕で示されるメラミンホルムアルデヒド化合物を少なくとも50モル%含有することを特徴とする電子写真用キャリアに関する。

$$\begin{array}{c}
 R_1 & & N \\
 & \diagdown & // \\
 & N - C & \\
 R_2 & / & | \\
 & N & \\
 & & // \\
 & & C - N \\
 & & \diagdown \\
 & & R_3 \\
 & & / \\
 & & R_4 \\
 & & \\
 & & C \\
 & | & \\
 & N & \\
 & / \quad \backslash & \\
 & R_5 \quad R_6 & 
 \end{array}$$

[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>のうち、1～4つの基が水素原子であり、他の残りの基は、CH<sub>2</sub>OHまたはCH<sub>2</sub>OR' (R'はアルキル基を表わす) であり、かつ (CH<sub>2</sub>OR' 基数) / (CH<sub>2</sub>OH基数 + CH<sub>2</sub>OR' 基数) の比が0.7～1.0である]。

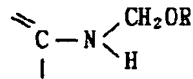
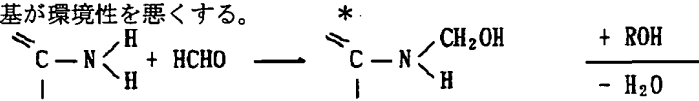
【0008】本発明のキャリア粒子は、少なくともキャリア芯粒子と該芯粒子を被覆するアクリル系樹脂からなる。そして、該アクリル系樹脂が上記一般式〔I〕で示されるメラミンホルムアルデヒド化合物を含むメラミンホルムアルデヒド樹脂組成物とともに処理されている。

【0009】一般式〔I〕中、 $R_1 \sim R_6$ のうち少なくとも1つ以上4つ以下は水素原子であり、メチロール化されない遊離のNH基が1以上4以下存在する。 $R_1 \sim R_6$ のうち5個以上がHである場合、即ち結合ホルマリンの個数が1個以下では生成したメラミン樹脂の溶剤あるいは組み合わせで用いられるアクリル系樹脂との相溶性が悪くなり、メラミン樹脂が析出してくる可能性が大きくなる。 $R_1 \sim R_6$ が6個とも $CH_2OR'$ である場合は低温硬化性が悪くなる。また、一般式〔I〕で表されるメラミンホルムアルデヒド化合物は、 $CH_2OH$ と $CH_2O$

3

R'の合計の基数に対する、アルキル基を有するCH<sub>2</sub>OR'基数の比が0.7~1.0であること、即ちメラミン骨核に結合したメチロール基数のうち少なくとも70%以上はアルコキシ変性され、遊離のメチロール基の割合は30%未満であることを特徴としている。遊離のメチロール基の割合が30%以上である場合は架橋剤として用いたとき、得られる性能が悪くなる。

【0010】本発明のメラミンホルムアルデヒド樹脂組成物は上記の如く特定されたメラミンホルムアルデヒド化合物を50モル%以上含有する。該メラミンホルムアルデヒド化合物が50モル%より少ないと架橋剤の未反応基として残存したOH基が環境性を悪くする。



【0013】この場合のアルキルエーテル化反応にはアルコール類、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、iso-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、n-ヘキシルアルコール、sec-ヘキシルアルコール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキシルアルコール、2-エチルブチルアルコール、sec-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、sec-オクチルアルコールあるいはシクロヘキサノール等；エーテルアルコール類、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルあるいはトリエチレングリコールモノメチルエーテル等；またはケトンアルコール類、例えばアセトニルメタノール、ジアセトンアルコールあるいはビルビルアルコール等を用いることができる。

【0014】また、上記アルコールは単独でも複数種併用でも用いることが可能であり、アルコールは本発明の反応における溶媒でもある。

【0015】本発明に関するメラミン樹脂の構造決定に際しては、電解脱離質量分析法(Field Desorption Mass Spectrometry) (以下「FD-MS法」と略称する)にて行なう。この分析法は分離同定を同時に行なえる手段として知られているが、特に熱的に不安定な難揮発性物質の分析に有効である。その特徴は分子イオ

4

\*【0011】本発明のメラミンホルムアルデヒド樹脂はメラミンにホルマリンを反応させ過剰のアルコールにて、アルキルエーテル化を行なうことにより製造される。この場合反応させるホルマリン量としてはメラミン核1個に対して2~5個が適当で、結合したホルマリンは70%以上アルキルエーテル化されることが必要である。

【0012】一般式[I]で表されるメラミンホルムアルデヒド化合物中アルキル基R'は以下に示す反応を経て製造される。

【化3】

ンあるいは擬分子イオンが観測されやすくフラグメントイオンが少ないため、そのスペクトルから分子量が決定でき、同族体の混合物であるオリゴマーやポリマーでは分子量分布や分子種分布が得られ、アミノホルムアルデヒド樹脂の構造解析が容易に行なえる(熱硬化性樹脂Vol. 1, 18, 1980 齊藤ら)。

【0016】すなわち、各試料のFD-MSスペクトル測定で得られたアル・アイ・シー(Reconstructed Ion Current)クロマトグラムから、メラミン核体数毎の量関係を算出し、各MSスペクトル分子種解析から生成分子種の-CH<sub>2</sub>OH、-NH、-CH<sub>2</sub>OR'の比率等を測定することができる。

【0017】本発明のメラミンホルムアルデヒド樹脂は、アクリル系樹脂に対して通常5~50重量%の割合で使用される。

【0018】アクリル系樹脂としては、少なくとも水酸基を有する単量体、さらに好ましくは酸基を有する単量体の(共)重合体であり、メチロールアミド基、アルコキシメチロールアミド基、アミノ基、グリシジル基、チオニル基等を一種以上含有するモノマーの共重合体であってもよい。特に好ましいのは、水酸基価(OHV)が15~120KOHmg/gおよび酸価(AV)が5~40KOHmg/gであり、数平均分子量が5000~30,000かつガラス転移点が15~80℃を有するものである。

【0019】本発明においてアクリル系樹脂に用いる酸基を有する単量体としては、好ましいものとしてアクリル酸、メタクリル酸が例示でき、更には、マレイン酸、

無水マレイン酸、イタコン酸及びそれらのモノエステル化合物が挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。

【0020】また水酸基を有する単量体としてはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのε-カプロラクトン付加物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのエチレン及びプロピレン付加物等が挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。

【0021】その他共重合可能な単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸およびメタアクリル酸のエステル類を用いることができる。なお、例えばメチル(メタ)アクリレートはメチルメタクリレートおよびメチルアクリレートを示す。その他にも共重合可能な単量体として、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、塩化ビニル、プロピレン、エチレン、C<sub>4</sub>~C<sub>m</sub>のα-オレフィン等が挙げられる。

【0022】アクリル系樹脂は常法により合成することができ、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法等の公知の何れの重合法にても製造することができる。その際、重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタ酸)、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、2-エチルヘキサノエート、クメンハイドロパーオキシド、カリウムパーサルフェート、過酸化水素、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオアミド]等を用いることができ、また必要に応じて連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、α-メチルスチレンジイマー等を用いることができる。

【0023】アクリル系樹脂を被覆されるキャリア芯粒子としては電子写真用二成分キャリアとして公知のもの、例えばフェライト、マグネタイト、鉄、ニッケル、コバルト等の金属、これらの金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ベリリウム、マンガ

ン等の金属との合金あるいは混合物、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物および強磁性フェライト、などを使用可能である。

【0024】キャリア芯粒子の大きさとして、静電潜像担持体へのキャリア付着(飛散)防止の点から小さくとも20μm(平均粒径)を有するものを使用し、キャリアスジ等の発生防止等画質の低下防止の点から大きくとも150μmのものを使用する。30~100μmのものが好ましい。

【0025】アクリル系樹脂をキャリア芯粒子に塗布するには、上記したアクリル系樹脂を、適当な溶媒に溶解した樹脂溶液を使用し、浸漬法、スプレードライ法等を適用すればよい。塗布後、乾燥し、必要に応じて焼成処理を行う。焼成終了後、キャリア粒子は、凝集してバルクとなっているので、そのバルクを解砕し、篩にかけ、所望の粒径のキャリアを得る。焼成処理は130~200℃、0.5~3時間で十分であり、この処理によりアクリル系樹脂の架橋をほぼ完結する。樹脂膜の厚さを稼ぐためには、上記塗布、焼成、解砕を繰り返せばよい。

【0026】このように形成される被覆樹脂の膜厚は0.1~5μm、好ましくは0.5~4μmとする。その厚さが0.1μm未満では環境安定性に劣る。また5μmより厚いと被覆層が厚くなりすぎ、現像剤に適用しても荷電量の蓄積等で増大し、画像濃度が低下する等の問題が生じる。

【0027】さらに、本発明においては、被覆樹脂層に荷電付与機能のある微粒子あるいは導電性微粒子等を添加してもよい。荷電付与機能のある微粒子はトナーへの荷電量の制御のために有効であり、導電性微粒子の添加は、キャリアの電気抵抗値を制御のために有効である。

【0028】荷電付与機能のある微粒子としては、CrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、IrO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>、NbO<sub>2</sub>、PtO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BeOなどの金属酸化物、ニグロシンベース、スピロブラックTRHなどの荷電制御剤などを具体例として挙げるることができる。

【0029】導電性微粒子としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチン・ブラックなどカーボンブラック、SiC、TiC、MoC、ZrCなどの炭化物、BN、NbN、TiN、ZrNなどの窒化物、フェライト、マグネタイトなどの磁性粉等を挙げるることができる。

【0030】上記微粒子の平均粒径は2~0.01μm、好ましくは1~0.01μm程度であればよい。

【0031】また、上記両微粒子の添加量としても、上述したように一概にその量を規定することはできないが、被覆アクリル樹脂に対して0.1wt%~200wt

%, 好ましくは1.0wt%~6.0wt%が適当である。

【0032】最終的に得られるキャリアは、電気抵抗値として、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度を有するものとする。その値が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ より小さいと、キャリア現象がおこり、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいと現象性に劣り、十分な画像濃度が得られなく、またエッジ効果が強い画像が形成される。本発明のキャリアはトナーと組み合わせられて、二成分現像剤として使用される。以下、本発明を実施例を用いて説明する。

#### 【0033】参考例1-1(架橋剤の調製)

温度計、攪拌機、還流冷却管および溶剤副生成物回収装置を備えた反応器にパラホルムアルデヒド(ホルムアルデヒド80重量%含有)150.0g、n-ブタノール740g、およびメラミン126gを加え、攪拌を行ないながら、酢酸の10重量%水溶液を加え反応液のpHを4.0に調整した。その後加熱し、反応液の還流温度条件下で水を系外へ除去しながら、5時間継続した後、50℃迄冷却し、苛性ソーダの10重量%水溶液でpHを7.0に調整した。その後、加熱減圧下で系内の温度を50℃以下に保ちながら、樹脂の加熱残分(JISK-5400の測定法による)が60重量%になるように過剰のブタノールを系外へ除去した。この時得られた樹脂

(以下「M-1」という)の粘度は20ポイズ(20℃)であった。

\* 【表1】

化合物 種類	1分子中のR <sub>1</sub> ~R <sub>6</sub> の種類と数			
	H	CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
				CH <sub>2</sub> OH + CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
(a)	3個	3個	0個	1.0
(b)	2	3	1	0.75
(c)	2	4	0	1.0
(d)	1	4	1	0.8

#### 【0037】参考例1-2(架橋剤の調製)

参考例1-1で用いた反応器中に、パラホルムアルデヒド300g仕込む以外は参考例1-1と全く同様の方法でメラミン樹脂を製造した。得られた樹脂の加熱残分は60.0重量%、粘度は0.2ポイズであった。参考例1-1と全く同様の方法で分析した結果上記表1に示される(a)~(d)の構造を有する化合物を合計で36.4モル%含有するブチル化メチロールメラミン樹脂(以下「M-2」という)であった。

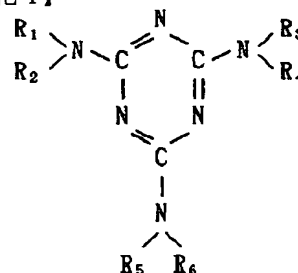
#### 【0038】参考例2(アクリル系樹脂の合成)

攪拌機、温度計、還流コンデンサーおよび窒素導入管を備えた4つ口フラスコに窒素をパージした後、フラスコにキシレン700g、n-ブタノール300gを仕込み、100℃に加熱昇温した。スチレン400g、メチルメタクリレート160g、i-ブチルメタクリレート110g、n-ブチルアクリレート200g、メタクリル酸3

\* 【0034】FD-MSスペクトルの測定はJEOL-JMS-300型二重収束型質量分析計にて行なった。試料をカーボンエミッター上に塗布し、カソード電圧5.5KV、エミッター電流を0mAから2mA/minで上昇させ磁場掃引し(100-200あるいは100-1000/10秒)、スペクトルを測定した。データ処理はJEOL-JMA-3500で行なった。スペクトルの出力は全スキャンを積算し平均化したものである。測定の結果得られた樹脂は下記一般式において、R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>が表1に示される化合物(a)(b)(c)(d)を合計で53.8モル%含有するブチル化メチロールメラミン樹脂であった。

#### 【0035】

##### 【化4】



[1]

#### 【0036】

##### 【表1】

0g、2-ヒドロキシメタクリレート100gおよびアゾビスイソブチロニトリル10gの混合物を5時間かけてフラスコ内へ滴下した。その後、内容物をさらに100℃で6時間保持して、固形分約50%のアクリル系樹脂を得た。得られた樹脂の諸物性は以下のものであった。  
酸価(固型分に対して)(KOHmg/g): 20,  
水酸基価(固型分に対して)(KOHmg/g): 43,  
ガラス転移点(Tg)(℃): 50,  
数平均分子量(Mn): 1,2000

#### 【0039】被覆キャリアの調製

図1に示した装置を用いてフェライトキャリアを被覆した。まず、平均粒径50μmのフェライト粒子3kgを原料供給口(1)から転動流動床乾燥器の中へ装入し、モーター(4)により、転動流動床(5)を回転させ、フェライト粉を混合状態に保った。さらに、ブロワー(6)より空気を送り込み、その空気をヒータ(7)に

よって熱風（50℃）とし、混合攪拌されているフェライト（2）に供給した。乾燥器内のフェライト（2）は、熱風によって舞い上げられ、図中矢印の方向に転動流動攪拌状態となる。

【0040】一方、参考例2で得られたアクリル系樹脂の樹脂固形分に対して、架橋剤（参考例1-1または参考例1-2で得られた架橋剤）を20（wt）%になるように混合し、さらにその混合物をキシレンおよびn-ブタノールで希釈し、3wt%のコーティング溶液を調製した。

【0041】このコーティング溶液を50℃に保ちながら、スプレーノズル（3）から、毎分35mlづつフェラ\*

\*イト粉（2）にスプレーした。スプレー終了後、攪拌状態を維持しながら温度50℃に保ち、1時間乾燥した。得られた被覆キャリアを製品取出口（8）から取り出し、熱風乾燥器に入れ150°で2時間処理した。この処理で、フェライト粉に被覆したアクリル系樹脂が架橋剤によりさらに架橋反応をおこし硬化する。得られたバルクを取り出し、粉碎機で解砕し、90μmのフルイで分級し、平均粒径50μmの樹脂被覆フェライトキャリアを得た。

10 【0042】得られたキャリアの被覆樹脂の膜厚（μm）および電気抵抗（Ω・cm）を表2に示した。

【表2】

	樹 脂	架 橋 剤	コ ア 材	粒径 (μm)	キ ャ リ ア 物 性	
					膜厚(μm)	電気抵抗値(Ω・cm)
実施例1	参考例2	参考例1-1	F-300 (パウダーテック材)	50	2.5	$8.3 \times 10^9$
比較例1	参考例2	参考例1-2	F-300 (パウダーテック材)	50	2.7	$1.1 \times 10^{10}$

なお、膜厚はキャリア芯材の粒径と被覆後のキャリア粒径との差を測定した。電気抵抗は、金属製の円形電極上に厚さ1mm、直径50mmとなるように試料を置き、質量895.4g、直径20mmの電極、内径38mm、外径42mmのガード電極を載せ、500Vの直流電圧印加時の1※

※分後の電流値を読み取り、試料の体積固有抵抗（ρ）値換算した。測定環境は温度25±1℃、相対湿度55±5%であり、測定は5回繰り返す、その平均を取った。

【0043】トナーの製造例〔（一）帯電性トナー〕

#### 成 分

- ・ スチレン-n-ブチルメタクリレート樹脂  
(軟化点、132℃；ガラス転移点、60℃)
- ・ カーボンブラック  
(三菱化成社製、MA#8)
- ・ 荷電制御剤  
(保土谷化学社製；スピロンブラックTRH)
- ・ オセツト防止剤  
(三洋化成工業社製；ビスコール550P)

#### 重量部

- 100
- 8
- 3
- 3

【0044】上記材料をボールミルで充分混合した後、110℃に加熱した3本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎した。次に風力分級し、平均粒径が8μmのトナーを得た。このトナーに対して、疎水性シリカR-974（日本アエロジル社製）0.2%と疎水性チタンT-805（日本アエロジル社製）0.8%で処理した。

#### 【0045】評価

トナーが8重量%となるようにキャリアと混合し、現像剤を調製した。得られた現像剤を複写機（EP-550Z）（ミノルタカメラ社製）に装入し、下記環境下で耐久性テストを行ない、帯電量、トナー飛散、画質について評価した。結果を表3に示した。

【0046】・NN環境；温度：18℃～22℃、湿度：50～55%

- ・ LL環境；温度：10℃、湿度：15%
- ・ HH環境；温度：35℃、湿度：85%

帯電量は特開昭63-13587号公報記載の方法により測定した。トナー飛散は現像装置のみを複写機から取り外し、一定時間作像させた際に現像装置から飛散するトナーを白紙に受けそのトナー量を目視で観察により評価し、「○」は使用上問題ないことを、「×」は使用不可であることを示す。画質は目視観察により評価し、「○」は使用上問題ないことを、「×」は使用不可であることを示す。

【0047】

【表3】

11

耐 久 性 評 価												
	初 期 (NN)			3000枚 (L・L)			5000枚 (H・H)			10000枚 (N・N)		
	帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )	トナ 飛散	画質	帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )	トナ 飛散	画質	帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )	トナ 飛散	画質	帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )	トナ 飛散	画質
実施例 1	-17.3	○	○	-17.9	○	○	-16.4	○	○	-17.0	○	○
比較例 1	-18.5	○	○	-26.8	○	×	- 8.3	×	×	-	-	-

(7)

特開平5-216281

12

【0048】

【発明の効果】本発明のアクリル系樹脂被覆キャリアは、耐久性および耐環境性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 キャリアコーティング装置の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 原料供給口
- 2 フェライト
- 3 スプレーノズル
- 4 モーター
- 5 転動流動床
- 6 ブロワー
- 7 ヒーター
- 8 製品取出口

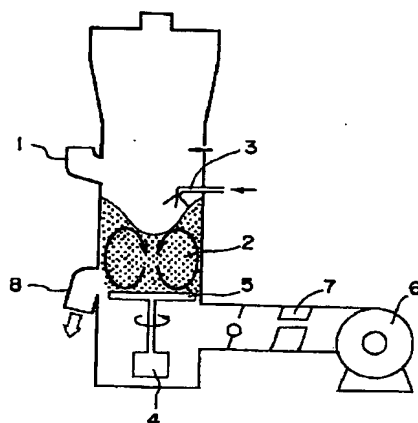
10

20

30



【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 谷上 行夫  
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 加納 泰作  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社総合研究所内  
(72)発明者 宮崎 英一郎  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社総合研究所内